

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-225751

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-225751 ]

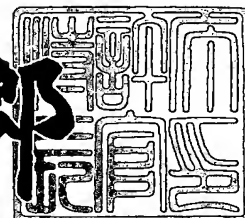
出 願 人  
Applicant(s):

チッソ株式会社  
チッソ石油化学株式会社

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018225

【書類名】 特許願

【整理番号】 770065

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/00  
C08F 10/00  
C08F 2/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社 高分子研究所内

【氏名】 潮田 勉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社 高分子研究所内

【氏名】 中野 正人

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【特許出願人】

【識別番号】 596032100

【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

【代表者】 ▲かせ▼野 修平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】                      要約書    1  
【プルーフの要否】            要

## 【書類名】明細書

【発明の名称】メタロセン化合物、それを含む触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法、および、該製造方法により製造されたオレフィン重合体

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物。



(式中、Mは、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表す。KおよびLは、互いに独立して、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である。Kが有する水素原子は、その一部または全てが、互いに独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された 2-フルフリル基、シロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいが、水素原子の少なくとも 1 つは、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基で置換されている。また、Lが有する水素原子は、その一部または全てが、それぞれ独立して炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、シロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されていてもよい。Yは、KとLを架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数 1～6 のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数 1～6 のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原子、窒素原子、燐原子、もしくは、硼素原子を含有する 2 価の架橋基を表す。q は、Y の数を表す整数であり、0、1 もしくは 2 である。Xは、互いに独立して、Mに結合する、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 1～6 のアルキル基と炭素数 6～16 のアリール基を有するアルキルアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のアリール基と炭素数 1～6 のアルキル基を有するアリールアルキル基を表す。但し、

ジメチルシリレン（2-メチル-ベンゾインデニル）（2-メチル-4-（2-フルリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライドおよびジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニルインデニル）（2-メチル-4-（2-フルフルリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライドを除く。）

【請求項2】 q が 0 もしくは 1 である、請求項 1 記載のメタロセン化合物。

【請求項3】 q が 0 である、請求項 1 記載のメタロセン化合物。

【請求項4】 q が 1 である、請求項 1 記載のメタロセン化合物。

【請求項5】 K および L が、互いに独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロインデニル基、アズレニル基、テトラヒドロアズレニル基、もしくは、シクペンタフェナンスリル基である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

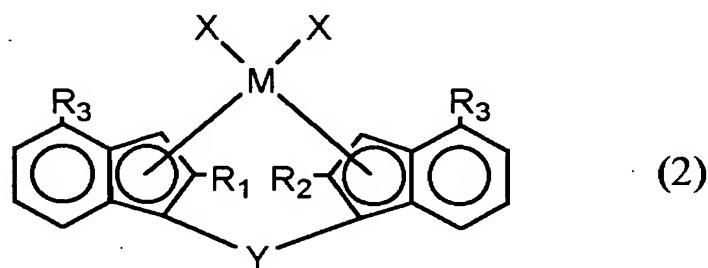
【請求項6】 K および L が、共にシクロペンタジエニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項7】 K が、シクロペンタジエニル基であり、L が、フルオレニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項8】 K が、3 位に置換基を有するシクロペンタジエニル基である、請求項 7 に記載のメタロセン化合物。

【請求項9】 K および L が、共にインデニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項10】 各インデニル基の 2 位の位置にそれぞれ  $R_1$  および  $R_2$  を有し、4 位の位置に  $R_3$  を有する下記一般式（2）で表される、請求項 9 記載のメタロセン化合物。



（式中、 $R_1$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、も

しくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_2$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。各  $R_3$  は、独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

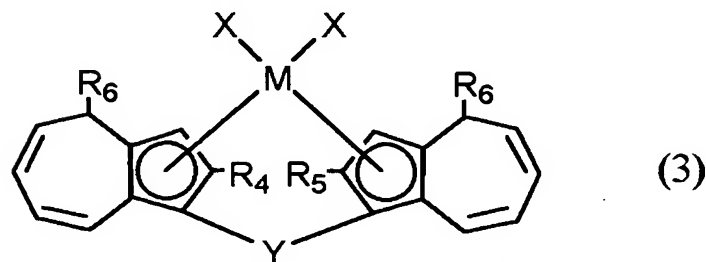
【請求項 11】請求項 10 記載の一般式 (2) において、 $R_1$  が、炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $R_2$  が、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基である、請求項 10 記載のメタロセン化合物。

【請求項 12】請求項 10 記載の一般式 (2) において、各  $R_3$  が、互いに独立して、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基である、請求項 10 もしくは 11 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 13】K が、インデニル基であり、L が、フルオレニル基もしくはベンゾインデニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 14】K および L が、共にアズレニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 15】各アズレニル基の 2 位の位置にそれぞれ  $R_4$  および  $R_5$  を有し、4 位の位置に  $R_6$  を有する下記一般式 (3) で表される、請求項 14 記載のメタロセン化合物。



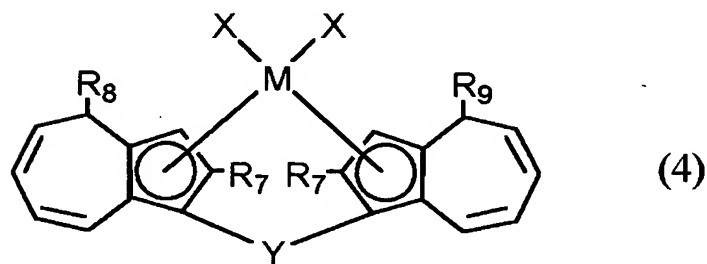
(式中、 $R_4$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アル

キル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_5$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。各  $R_6$  は、独立して、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

【請求項 16】請求項 15 記載の一般式 (3) において、 $R_4$  が、炭素数 1～6 のアルキル基、 $R_5$  が、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基である、請求項 15 記載のメタロセン化合物。

【請求項 17】請求項 15 記載の一般式 (3) において、各  $R_6$  が、互いに独立して、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基である、請求項 16 記載のメタロセン化合物。

【請求項 18】K および L が、共に、アズレニル基であり、各アズレニル基の 2 位の位置に  $R_7$  を有し、4 位の位置にそれぞれ  $R_8$  および  $R_9$  を有する下記一般式 (4) で表される、請求項 1 記載のメタロセン化合物。



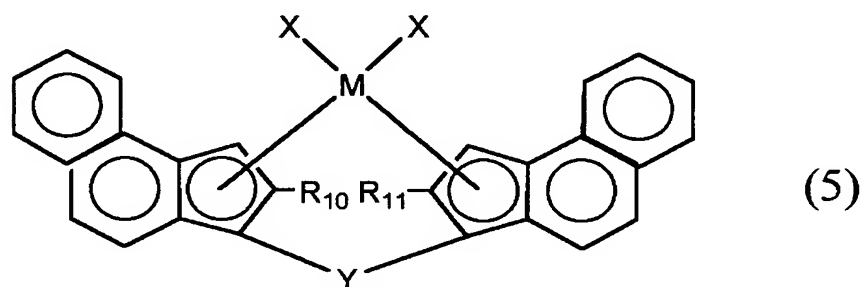
(式中、各  $R_7$  は、互いに独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表す。 $R_8$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、

炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_9$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

【請求項 19】請求項 18 記載の一般式 (4) において、各  $R_7$  が、互いに独立して、炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $R_8$  が、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基であり、 $R_9$  が、2-チエニル基もしくは置換された 2-チエニル基である、請求項 18 記載のメタロセン化合物。

【請求項 20】K および L が、共に、ベンゾインデニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 21】各ベンゾインデニル基の 2 位の位置にそれぞれ、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  を有する下記一般式 (5) で表される、請求項 20 記載のメタロセン化合物。



(式中、 $R_{10}$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_{11}$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

【請求項 22】K が、ベンゾインデニル基であり、L が、フルオレニル基もしくはインデニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 23】K が、フルオレニル基であり、L が、シクロペンタジエニル基である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 24】K が、フルオレニル基であり、L が、インデニル基である、



請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 2 5】 K が、フルオレニル基であり、 L が、ベンゾインデニル基である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 2 6】 請求項 1 ～ 2 5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物、活性化化合物、および、所望により有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

【請求項 2 7】 請求項 1 ～ 2 5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物、活性化化合物、微粒子状担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 1 ～ 2 5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物、イオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

【請求項 2 9】 請求項 2 6 ～ 2 8 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法を用いて製造されたオレフィン重合体。

【請求項 3 0】 オレフィン重合体が、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン／オレフィン共重合体であり、該プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が、共重合体のモル基準で、0. 1 ～ 8 0 モル％である、請求項 2 9 記載のオレフィン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタロセン化合物、該メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、および該製造方法を用いて得られたオレフィン重合体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

特開平 6 - 1 8 4 1 7 9 号公報、特開平 6 - 1 0 0 5 7 9 号公報、特開平 7 -

1 8 8 3 1 8 号公報には、置換されたインデニル配位子を有するメタロセン化合物を含む触媒を用いたプロピレン重合体の製造方法が記載されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、このようなメタロセン化合物を含む触媒は一般に高価である。この為、このような触媒を使用して得られるプロピレン重合体の製造コストを低減する為、その触媒の重合活性を更に改善することが望まれていた。

【0 0 0 4】

また、これらのメタロセン化合物は、一般に、高分子量のプロピレン重合体を製造可能とすること、および、得られるプロピレン重合体の立体規則性を高度に制御可能とすることを主眼に開発されてきたのであるが、未だ十分にその所望の性能を充足するには至っていない。

【0 0 0 5】

さらに、T. S u g a n o によって、S P O ' 9 9 ( 1 9 9 9 ) の第 3 1 ~ 5 3 頁で報告されてもいる通り、メタロセン化合物を含む触媒を用いてプロピレン／エチレン共重合体を製造すると、一般に、エチレン単位の含有量が増すにつれて、得られる共重合体の分子量は大きく低下する。このため、メタロセン化合物を含む触媒であって、エチレン単位の含有量が高い場合においてさえ、十分に高い分子量のプロピレン／エチレン共重合体を製造可能であるような触媒の開発が望まれていた。

【0 0 0 6】

また、特開平 8 - 2 0 8 9 0 9 号公報および特開平 8 - 2 8 3 3 4 3 号公報には、メタロセン化合物を含む触媒を用いたプロピレン／1 - ブテン共重合体の製造例が記載されているが、更に、低温で重合せずとも実用的な高い重合温度においてさえ十分に高い分子量のプロピレン／1 - ブテン共重合体を製造可能な触媒の開発が望まれていた。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の 1 つの目的は、分子量が高く、立体規則性の高いオレフィン重合体を高い重合活性で製造することができるメタロセン化合物、それを含むオレフィン

重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、および、該製造方法を用いて得られるオレフィン重合体を提供することである。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の他の目的の 1 つは、エチレン単位の含有量が高い場合であっても十分に高い分子量のプロピレン／エチレン共重合体を製造することができるメタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、および、該製造方法を用いて得られるオレフィン重合体を提供することである。

## 【 0 0 0 9 】

さらに、本発明の他の目的の 1 つは、実用的に高い重合温度においても十分に高い分子量のプロピレン／1-ブテン共重合体を製造することができるメタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、および、該製造方法を用いて得られるオレフィン重合体を提供することである。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の位置に特定のヘテロ芳香族基を有する特定のメタロセン化合物を用いることによって、その目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 1 】

即ち、本発明は、

[ 1 ] 下記一般式 ( 1 ) で表されるメタロセン化合物。



(式中、Mは、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表す。KおよびLは、互いに独立して、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である。Kが有する水素原子は、その一部または全てが、互いに独立して、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ～ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基、炭素数 6 ～ 1 6 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基

、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいが、水素原子の少なくとも1つは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基で置換されている。また、Lが有する水素原子は、その一部または全てが、互いに独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、シロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されていてもよい。Yは、KとLを架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原子、窒素原子、リン原子、もしくは、硼素原子を含有する2価の架橋基を表す。qは、Yの数を表す整数であり、0、1もしくは2である。Xは、Mに結合する、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～16のアリール基を有するアルキルアリール基、もしくは、炭素数6～16のアリール基と炭素数1～6のアルキル基を有するアリールアルキル基を表す。但し、ジメチルシリレン（2-メチルーベンゾインデニル）（2-メチルー4-（2-フリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライドおよびジメチルシリレン（2-メチルー4-フェニルインデニル）（2-メチルー4-（2-フルフリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライドを除く。）

【0012】

[2] qが、0もしくは1である、前記[1]記載のメタロセン化合物。

【0013】

[3] qが0である、前記[1]記載のメタロセン化合物。

【0014】

[4] qが1である、前記[1]記載のメタロセン化合物。

【0015】

[5] KおよびLが、互いに独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基

、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロインデニル基、アズレニル基、テトラヒドロアズレニル基、もしくは、シクペンタフェナンスリル基である、前記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のメタロセン化合物。

【0016】

〔6〕 KおよびLが、共にシクロペンタジエニル基である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載のメタロセン化合物。

【0017】

〔7〕 Kが、シクロペンタジエニル基であり、Lが、フルオレニル基である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載のメタロセン化合物。

【0018】

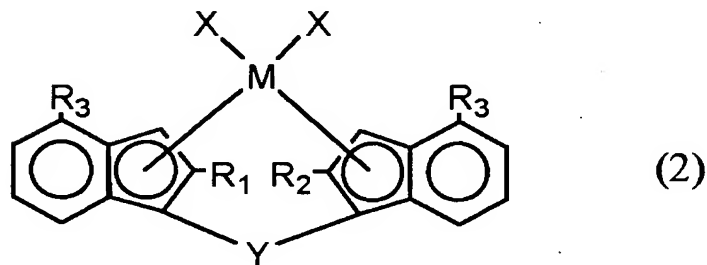
〔8〕 Kが、3位に置換基を有するシクロペンタジエニル基である、前記〔7〕に記載のメタロセン化合物。

【0019】

〔9〕 KおよびLが、共にインデニル基である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載のメタロセン化合物。

【0020】

〔10〕 各インデニル基の2位の位置にそれぞれ $R_1$ および $R_2$ を有し、4位の位置に $R_3$ を有する下記一般式(2)で表される、前記〔9〕に記載のメタロセン化合物。



(式中、 $R_1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_2$ は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表す。各 $R_3$ は、独立して、水

素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

【0021】

[11] 前記一般式 (2) において、 $R_1$  が、炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $R_2$  が、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基である、前記 [10] 記載のメタロセン化合物。

【0022】

[12] 前記一般式 (2) において、各  $R_3$  が、互いに独立して、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基である、前記 [10] もしくは [11] に記載のメタロセン化合物。

【0023】

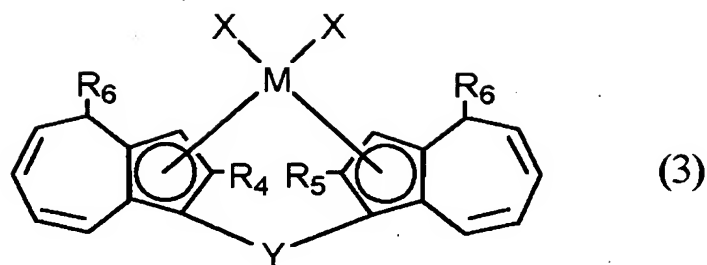
[13] K が、インデニル基であり、L が、フルオレニル基もしくはベンゾインデニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

【0024】

[14] K および L が、共にアズレニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

【0025】

[15] 各アズレニル基の 2 位の位置にそれぞれ  $R_4$  および  $R_5$  を有し、4 位の位置に  $R_6$  を有する下記一般式 (3) で表される、前記 [14] 記載のメタロセン化合物。



(式中、 $R_4$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_5$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。各  $R_6$  は、互いに独立して、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

## 【0026】

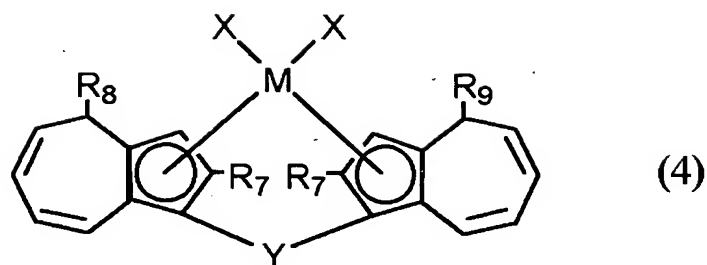
[16] 前記一般式 (3) において、 $R_4$  が、炭素数 1～6 のアルキル基、 $R_5$  が、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基である、前記 [15] 記載のメタロセン化合物。

## 【0027】

[17] 前記一般式 (3) において、各  $R_6$  が、互いに独立して、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基である、前記 [16] 記載のメタロセン化合物。

## 【0028】

[18] K および L が、共に、アズレニル基であり、各アズレニル基の 2 位の位置に  $R_7$  を有し、4 位の位置にそれぞれ  $R_8$  および  $R_9$  を有する下記一般式 (4) で表される、前記 [1] 記載のメタロセン化合物。



(式中、各  $R_7$  は、互いに独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表す。  
 $R_8$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_9$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

## 【0029】

[19] 前記一般式 (4) において、各  $R_7$  が、互いに独立して、炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $R_8$  が、炭素数 6～16 のアリール基もしくは炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基であり、 $R_9$  が、2-チエニル基もしくは置換された 2-チエニル基である、前記 [18] 記載のメタロセン化合物。

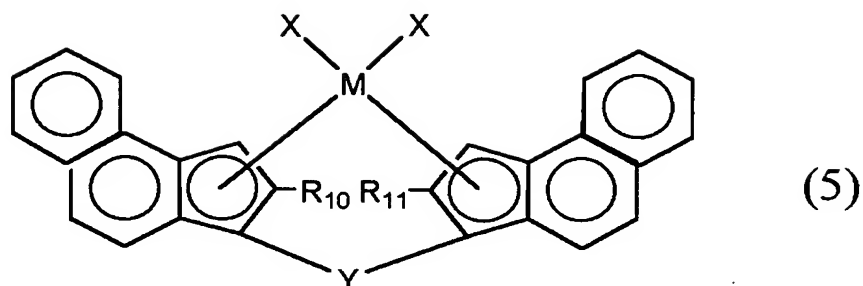
## 【0030】

[20] K および L が、共に、ベンゾインデニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

## 【0031】

[21] 各ベンゾインデニル基の 2 位の位置にそれぞれ、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  を有する下記一般式 (5) で表される、前記 [20] 記載のメタロセン化合物。





(式中、 $R_{10}$  は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、もしくは、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基を表し、 $R_{11}$  は、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基を表す。)

## 【0032】

[22] K が、ベンゾインデニル基であり、L が、フルオレニル基もしくはインデニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

## 【0033】

[23] K が、フルオレニル基であり、L が、シクロペンタジエニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

## 【0034】

[24] K が、フルオレニル基であり、L が、インデニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

## 【0035】

[25] K が、フルオレニル基であり、L が、ベンゾインデニル基である、前記 [1]～[5] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物。

## 【0036】

[26] 前記 [1]～[25] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物、活性化化合物、および、所望により有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

## 【0037】

[27] 前記 [1]～[25] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物、活性

化化合物、微粒子状担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

## 【 0 0 3 8 】

[ 2 8 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 2 5 ] のいずれか 1 つに記載のメタロセン化合物、イオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

## 【 0 0 3 9 】

[ 2 9 ] 前記 [ 2 6 ] ~ [ 2 8 ] のいずれか 1 つに記載のオレフィン重合体の製造方法を用いて製造されたオレフィン重合体。

## 【 0 0 4 0 】

[ 3 0 ] オレフィン重合体が、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン／オレフィン共重合体であり、該プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が、共重合体のモル基準で、0. 1 ~ 8 0 モル%である、前記 [ 2 9 ] 記載のオレフィン重合体。

## 【 0 0 4 1 】

## 【発明の実施の形態】

本発明のメタロセン化合物は、下記一般式 ( 1 ) で表される。



式中、Mは、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子である。好ましいのは、ジルコニウム原子である。

## 【 0 0 4 2 】

KおよびLは、互いに独立して、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である。

## 【 0 0 4 3 】

Yは、KとLを架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原

子、窒素原子、磷原子、もしくは、硼素原子を含有する 2 価の架橋基を表す。また、これらのうちの 2 つ以上を組み合わせる構成される架橋基であってもよい。

## 【 0 0 4 4 】

珪素原子を含有する 2 価の架橋基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するジアルキルシリレン基、炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基を有するジアリールシリレン基、ジベンジルシリレン基、もしくは、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基と炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基を有するアルキルアリールシリレン基を例示することができる。

## 【 0 0 4 5 】

ゲルマニウム原子を含有する 2 価の架橋基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するジアルキルゲルミレン基、炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基を有するジアリールゲルミレン基、ジベンジルゲルミレン基、もしくは、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基と炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基を有するアルキルアリールゲルミレン基を例示することができる。

## 【 0 0 4 6 】

酸素原子を含有する 2 価の架橋基としては、J.Chem.Soc.Dalton Trans.,2207-2216(1991)に記載された、酸素原子を骨格に持つ 5 員環からなる置換基や、J.Organomet.Chem.,501,211-218(1995) に記載された、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$ 、もしくは、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$ （但し、「Me」はメチル基を表す。）を例示することができる。

## 【 0 0 4 7 】

窒素原子を含有する 2 価の架橋基としては、J.Organomet.Chem.,519,269-272(1996)に記載された、 $-(\text{Me})\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{Me})-$  や、J.Organomet.Chem.,564,109-114(1998) に記載された、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{Me})_2-$ （但し、「Me」はメチル基を表す。）を例示することができる。

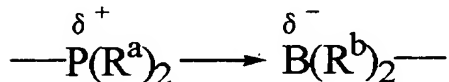
## 【 0 0 4 8 】

磷原子を含有する 2 価の架橋基としては、J.Mol.Catal.A.,128,245-256(1998)に記載された、 $-\text{P}(\text{Ph})-$ 、 $-\text{P}(\text{R})-$ （但し、「Ph」はフェニル基、「

R」はアルキル基を表す。)を例示することができる。

【0049】

硼素原子を含有する2価の架橋基としては、J.Organomet.Chem.,525,287-289(1996)に記載された  $-B(Ph)-$  (但し、「Ph」はフェニル基を表す。)や、オルガノメタリックス (Organometallics),18,2288-2290(1999) および WO 00/20426 に記載された  $-B(N(i-Pr)_2)-$  (但し、「i-Pr」は、イソプロピル基を表す。)、 $-B(NMe_2)-$ 、もしくは、 $-B(NMe_2)-B(NMe_2)-$  や、EJ.Organomet.Chem.,536-537,361-373(1997)に記載された  $-B(C(SiMe_3)_3)-$  (但し、「Me」はメチル基を表す。)や、Chem.Comm.,1105-1106(1999)に記載された  $-B(Ph)(L)-$  (但し、「Ph」はフェニル基であり、「L」は、 $OEt_2$ ,  $PME_3$ , もしくは、酸素原子を骨格に含む5員環である。)や、Angew. Chem. Int. Ed.,38, No.6, 2439-2443(1999) に記載された、下記一般式のような架橋基を使用することもできる。



ここで、 $R^a$  は、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^b$  は、好ましくは、ハロゲン原子である。

【0050】

架橋基Yとして、好ましいのは、メチレン基、エチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルシリレン基、ジアルキルゲルミレン基、テトラアルキルエチレン基、もしくは、ジアルキルメチレン基、炭素数6～16のアリール基を有するジアリールシリレン基もしくはジアリールゲルミレン基、または、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～16のアリール基を有するアルキルアリールシリレン基もしくはアルキルアリールゲルミレン基である。さらに好ましいのは、ジメチルシリレン基、もしくは、ジメチルゲルミレン基である。

【0051】

qは、架橋基の数を表す整数であり、0、1もしくは2であり、好ましくは、0もしくは1であり、さらに好ましくは、1である。

## 【 0 0 5 2 】

Xは、互いに独立して、Mに結合するハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～16のアリール基を含むアルキルアリール基、もしくは、炭素数6～16のアリール基と炭素数1～6のアルキル基を含むアリールアルキル基である。また、Xは、WO 0 0 / 2 0 4 2 6の、例えば実施例12に記載されているような、2つのXが結合してジエン化合物を形成し、その2つの二重結合がそれぞれMに配位したような構造をとることも可能である。そのようなジエン化合物としては、ブタジエン骨格を有するものが好ましく、特に、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンが最も好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

Xとして、特に好ましいのは、塩素原子である。

## 【 0 0 5 4 】

Kが有する水素原子は、その一部または全てが、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されていてもよい。但し、Kが有する水素原子の少なくとも1つは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基が置換されている。また、Lが有する水素原子は、その一部または全てが、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されていてもよい。

## 【 0 0 5 5 】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていて

もよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていても良い。

## 【0056】

尚、本発明において、「置換された2-フリル基」、「置換された2-チエニル基」、および、「置換された2-フルフリル基」とは、2-フリル基、2-チエニル基、および、2-フルフリル基の骨格を形成する炭素原子に結合する水素原子が、それぞれ、他の置換基によって置換されたものを言う。ここで、「他の置換基」として好ましいのは、炭素数1~20の、より好ましくは炭素数1~6の、炭化水素基、珪素含有炭化水素基、もしくは、ハロゲン含有炭化水素基である。また、これら以外に、ハロゲン原子、SR、SO<sub>2</sub>H、SO<sub>2</sub>R、COOH、COOR、NO<sub>2</sub>、BR<sub>2</sub>、COR、CHO、C(OH)R<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、PO(OR)<sub>2</sub>なども「他の置換基」として用いることができ、その合成法は、例えば、山中宏ら「ヘテロ環化合物の化学」第II刷(1998), p.108に記載されている。尚、上記置換基の表記中、Rは、炭素数1~20の炭化水素基を表す。

## 【0057】

本発明において、置換された2-フリル基としては、具体的には、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5-*t*-ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(4,5-ジメチル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-ベンゾフリル基が好ましい。

## 【0058】

また、本発明において、置換された2-チエニル基としては、具体的には、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5-*t*-ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(4,5-ジメチル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-ベンゾチエニル基が好ましい。

## 【0059】

また、本発明において、置換された2-フルフリル基としては、具体的には、2-

ーフルフリル基中のフリル基の 5 位の水素原子が、メチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基、もしくは、フェニル基で置換されたもの、または、4 位と 5 位の水素原子が共にメチル基で置換されたものが好ましい。

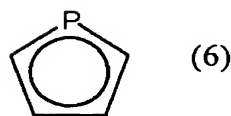
## 【0060】

本発明において、上記の K および L としては、それぞれ独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロインデニル基、アズレニル基、テトラヒドロアズレニル基、もしくは、シクペンタフェナンスリル基が好ましく用いられる。さらに好ましいのは、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、アズレニル基、もしくは、フルオレニル基であり、特に好ましいのは、K および L が共にシクロペンタジエニル基である場合、K がシクロペンタジエニル基であり L がフルオレニル基である場合、K および L が共にインデニル基である場合、K がインデニル基であり L がフルオレニル基もしくはベンゾインデニル基である場合、K および L が共にアズレニル基である場合、K および L が共にベンゾインデニル基である場合、K がベンゾインデニル基であり L がフルオレニル基である場合、K がフルオレニル基であり L がシクロペンタジエニル基である場合、K がフルオレニル基であり L がインデニル基である場合、または、K がフルオレニル基であり L がベンゾインデニル基である場合である。最も好ましいのは、K および L が共にインデニル基である場合、K および L が共にアズレニル基である場合、もしくは、K および L が共にベンゾインデニル基である場合である。

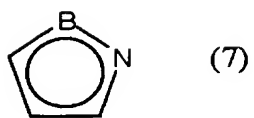
## 【0061】

また、K および L としては、その配位子の骨格中に炭素以外の原子、例えば、窒素 (N)、硫黄 (S)、磷 (P)、硼素 (B)、酸素 (O) もしくは珪素 (Si) などの原子を含むものを用いても良く、その非限定的な具体例と、下記に示す (6) ~ (12) の構造を有する配位子を挙げることができる。

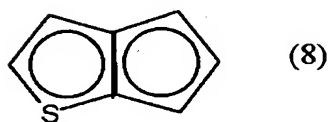
## 【0062】



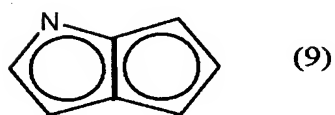
【 0 0 6 3 】



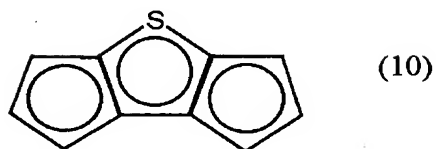
【 0 0 6 4 】



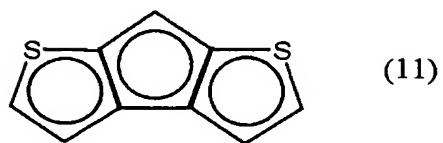
【 0 0 6 5 】



【 0 0 6 6 】

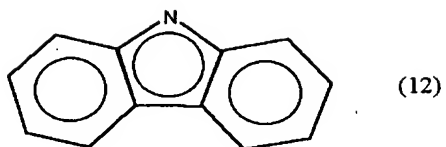


【 0 0 6 7 】





【 0 0 6 8 】



【 0 0 6 9 】

配位子の骨格中に炭素以外の原子を含む上記のような配位子については、例えば、J. Am. Chem. Soc. 123, 4763-4773 (2001)、J. Mol. Cat. A: 128, 155-165 (1998)、J. Am. Chem. Soc., 120, 10786 (1998)、Chem. Ber., 129, 1517-1529 (1996)などに記載されている。

【 0 0 7 0 】

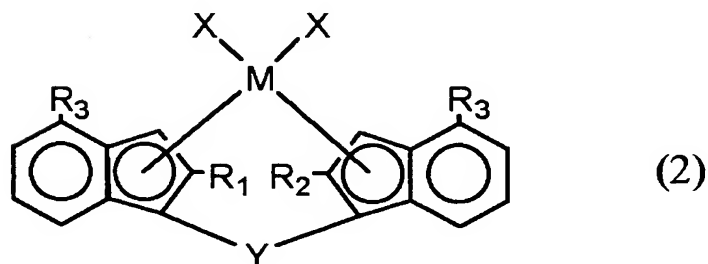
Kがシクロペンタジエニル基でありLがフルオレニル基である場合、また、逆に、Kがフルオレニル基でありLがシクロペンタジエニル基である場合には、シクロペンタジエニル基の3位に置換基を有することが好ましい。

【 0 0 7 1 】

このような化合物として、例えば、イソプロピリデン（3-（2-（5-メチル）-フリル）-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（3-（2-フリル）-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、などが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

KおよびLが、共にインデニル基である場合には、各インデニル基の2位の位置にそれぞれR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub>を有し、4位の位置にR<sub>3</sub>を有する下記一般式（2）で表されるメタロセン化合物であることが好ましい。



## 【0073】

上記一般式(2)において、 $R_1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表す。 $R_1$ は、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、もしくは、*t*-ブチル基であり、最も好ましくは、メチル基、もしくは、エチル基である。

## 【0074】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていても良い。

## 【0075】

上記一般式(2)において、 $R_2$ は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表す。 $R_2$ は、好ましくは、2-フリル基、もしくは、置換された2-フリル基であり、さらに好ましくは、置換された2-フリル基であり、最も好ましくは、2-(5-メチル)-フリル基である。

## 【0076】

上記一般式(2)において、各 $R_3$ は、独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表す。各 $R_3$ は、独立して、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-チエニル基、もしくは、置換された2-チエニル基であり、さらに好ましくは、炭素数6

～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、もしくは、置換された2-チエニル基であり、最も好ましくは、フェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、もしくは、フルオロフェニル基である。

#### 【0077】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていてもよい。

#### 【0078】

上記一般式(2)で表されるメタロセン化合物として好ましいのは、一般式(2)において、 $R_1$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R_2$ が、2-フリル基もしくは置換された2-フリル基であるメタロセン化合物である。

#### 【0079】

上記一般式(2)で表されるメタロセン化合物として更に好ましいのは、一般式(2)において、 $R_1$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R_2$ が、2-フリル基もしくは置換された2-フリル基であり、各 $R_3$ が、独立して、炭素数6～16のアリール基もしくは炭素数6～16のハロゲン含有アリール基であるメタロセン化合物である。

#### 【0080】

このような一般式(2)で表されるメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、高い重合活性で、高分子量かつ高立体規則性のオレフィン重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。また、このようなメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの共重合を行い、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が増加しても、得られるプロピレン/オレフィン共重合体の分子量が殆ど低下しないかその低下が小さく、同条件で製造されるプロピレン単独重合体と同等の分子量を有するようなプロピレン/オレフィン共重合体を製造するために、特に好ましく用

いられる。

【 0 0 8 1 】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-tert-ブチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-トリメチルシリル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、

【 0 0 8 2 】

ジメチルシリレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-（5-tert-ブチル）-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2-メチル-4-ナフチル-インデニル）（2-（2-（5-トリメチルシリル）-フリル）-4-ナフチル-インデニル）ジルコニウムジクロライド、

## 【0083】

ジメチルシリレン (2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-エチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-n-プロピル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-イソプロピル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

## 【0084】

ジメチルシリレン (2-メチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-(3, 5-ジ-メチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(3, 5-ジ-メチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-(3, 5-ジ-トリフルオロメチルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(3, 5-ジ-トリフルオロメチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-(3, 5-ジ-トリメチルシリルフェニル)-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(3, 5-ジ-トリメチルシリルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

## 【0085】

ジメチルシリレン (2-エチル-4-フェニル-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-n-プロピル-4-フェニル-インデニル) (2-(

2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-n-ブチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-t-ブチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

## 【0086】

ジメチルシリレン(2-メチル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、などを挙げる事ができる。

## 【0087】

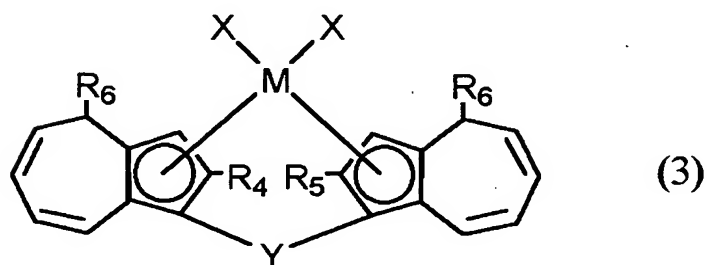
このなかで好ましいのは、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライドであり、

## 【0088】

最も好ましいのは、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライドである。

## 【0089】

前記一般式（1）で表されるメタロセン化合物のうち、別の好ましい態様は、KおよびLが、共にアズレニル基であり、アズレニル基の2位の位置にそれぞれ、 $R_4$  および  $R_5$  を有し、4位の位置に  $R_6$  を有する下記一般式（3）で表されるメタロセン化合物である。



## 【0090】

一般式（3）において、 $R_4$  は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、もしくは、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表し、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基であり、最も好ましくは、メチル基である。

## 【0091】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されている。

ても良い。

#### 【0092】

一般式(3)において、 $R_5$ は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表し、好ましくは、2-フリル基、もしくは、置換された2-フリル基を表し、さらに好ましくは、置換された2-フリルであり、最も好ましくは、2-(5-メチル)-フリル基である。

#### 【0093】

一般式(3)において、各 $R_6$ は、独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1~6の珪素含有アルキル基、炭素数6~16のアリール基、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表し、好ましくは、炭素数6~16のアリール基、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基、2-チエニル基、もしくは、置換された2-チエニル基を表し、さらに好ましくは、炭素数6~16のアリール基、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基、もしくは、置換された2-チエニル基を表し、最も好ましくは、フェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、もしくは、フルオロフェニル基を表す。

#### 【0094】

上記の炭素数6~16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1~6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていても良い。

#### 【0095】

上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物として好ましいのは、一般式(3)において、 $R_4$ が、炭素数1~6のアルキル基であり、 $R_5$ が、2-フリル



基もしくは置換された 2-フリル基であるメタロセン化合物である。

【0096】

上記一般式 (3) で表されるメタロセン化合物として更に好ましいのは、一般式 (3) において、 $R_4$  が、炭素数 1~6 のアルキル基であり、 $R_5$  が、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基であり、各  $R_6$  が、独立して、炭素数 6~16 のアリール基もしくは炭素数 6~16 のハロゲン含有アリール基であるメタロセン化合物である。

【0097】

このような一般式 (3) で表されるメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、高い重合活性で、高分子量かつ高立体規則性のオレフィン重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。また、このようなメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの共重合を行い、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が増加しても、得られるプロピレン/オレフィン共重合体の分子量が殆ど低下しないかその低下が小さく、同条件で製造されるプロピレン単独重合体と同等の分子量を有するようなプロピレン/オレフィン共重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。

【0098】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-エチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシ

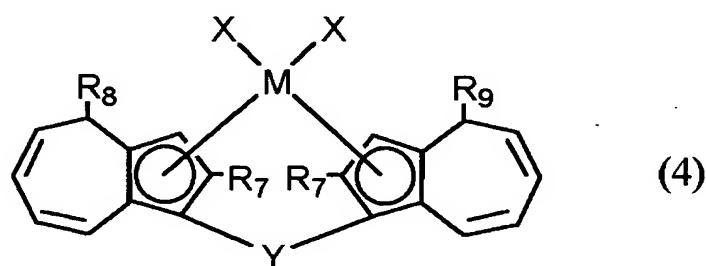
リレン（2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-（2-（5-メチル）-チエニル）-4-ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロライド、を例示することができる。

【0099】

これらのうち、好ましいのは、ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロライド、である。

【0100】

前記一般式（1）で表されるメタロセン化合物のうち、別の好ましい態様は、K および L が、共に、アズレニル基であり、各アズレニル基の2位の位置に、 $R_7$  を有し、4位の位置にそれぞれ  $R_8$  および  $R_9$  を有する下記一般式（4）で表されるメタロセン化合物である。



【0101】

一般式（4）において、各  $R_7$  は、独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、もしくは、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表し、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、より好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、もしくは、*t*-ブチル基、を表し、最も好ましくは、メチル基を表す。

【0102】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリ

ル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基などで置換されていても良い。

## 【0103】

一般式(4)において、 $R_8$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、もしくは、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表し、好ましくは、炭素数6～16のアリール基、もしくは、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基を表し、さらに好ましくは、フェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、もしくは、ナフチル基であり、最も好ましくは、フェニル基である。

## 【0104】

上記の炭素数6～16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていてもよい。

## 【0105】

一般式(4)において、 $R_9$ は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表し、好ましくは、2-チエニル基、もしくは、置換された2-チエニル基を表し、さらに好ましくは、置換された2-チエニル基を表し、最も好ましくは、(2-(5-メチル)-チエニル)基を表す。

## 【0106】

一般式(4)で表されるメタロセン化合物として好ましいのは、一般式(4)において、各 $R_7$ が、独立して、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R_8$ が、炭素数6～16のアリール基もしくは炭素数6～16のハロゲン含有アリール基であり、 $R_9$ が、2-チエニル基もしくは置換された2-チエニル基であるメタロ

セン化合物である。

【0107】

このような一般式(4)で表されるメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、高い重合活性で、高分子量かつ高立体規則性のオレフィン重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。また、このようなメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの共重合を行い、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が増加しても、得られるプロピレン/オレフィン共重合体の分子量が殆ど低下しないかその低下が小さく、同条件で製造されるプロピレン単独重合体と同等の分子量を有するようなプロピレン/オレフィン共重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。

【0108】

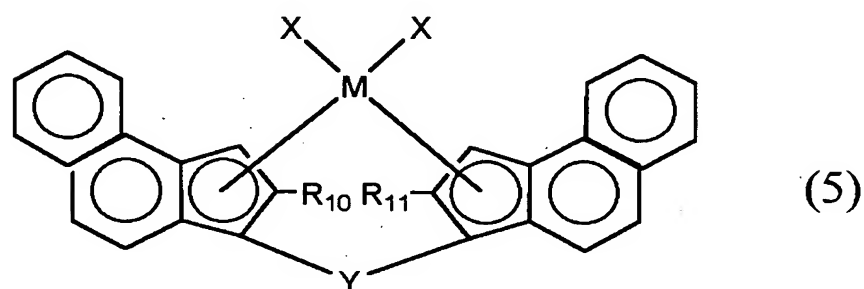
このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-メチル-4-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-メチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-メチル-4-(2-(5-tert-ブチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-エチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、を挙げることができる。

【0109】

これらのうち好ましいのは、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、である。

## 【0110】

前記一般式(1)で表されるメタロセン化合物のうち、別の好ましい態様は、KおよびLが、共にベンゾインデニル基であり、ベンゾインデニル基の2位の位置にそれぞれ $R_{10}$ および $R_{11}$ を有する下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物である。



## 【0111】

一般式(5)において、 $R_{10}$ は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1~6の珪素含有アルキル基、炭素数6~16のアリール基、もしくは、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基を表し、好ましくは、炭素数1~6のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、もしくは、イソブチル基を表し、最も好ましくは、メチル基である。

## 【0112】

上記の炭素数6~16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1~6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基などで置換されていても良い。

## 【0113】

一般式(5)において、 $R_{11}$ は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基を表し、好ましくは、2-フリル基、もしくは、置換された2-フリル基を表し、より好ましくは、置換された2-フリル基を表し、最

も好ましくは、2-(5-メチル)-フリル基を表す。

【0114】

このような一般式(5)で表されるメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、高い重合活性で、高分子量かつ高立体規則性のオレフィン重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。また、このようなメタロセン化合物は、オレフィン重合用の触媒成分として、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの共重合を行い、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が増加しても、得られるプロピレン/オレフィン共重合体の分子量が殆ど低下しないかその低下が小さく、同条件で製造されるプロピレン単独重合体と同等の分子量を有するようなプロピレン/オレフィン共重合体を製造するために、特に好ましく用いられる。

【0115】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレン(2-メチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-エチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-tert-ブチル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、が挙げられる。

【0116】

これらのうち、好ましいのは、ジメチルシリレン(2-メチル-ベンゾインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、である。

【0117】

本発明のメタロセン化合物のうち、最も好ましいのは、一般式(2)で表される

メタロセン化合物であって、 $R_1$  が、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基であり、好ましくは、炭素数 1～6 のアルキル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、もしくは、*t*-ブチル基であり、最も好ましくは、メチル基もしくはエチル基であり、 $R_2$  が、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基であり、好ましくは、2-フリル基もしくは置換された 2-フリル基であり、さらに好ましくは、置換された 2-フリル基であり、最も好ましくは、2-(5-メチル)-フリル基であり、各  $R_3$  が、独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1～6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基であり、好ましくは、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、2-チエニル基、もしくは、置換された 2-チエニル基であり、さらに好ましくは、炭素数 6～16 のアリール基、炭素数 6～16 のハロゲン含有アリール基、もしくは、置換された 2-チエニル基であり、最も好ましくは、フェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、もしくは、フルオロフェニル基であるメタロセン化合物である。

## 【0118】

上記の炭素数 6～16 のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数 1～6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された 2-フリル基、2-チエニル基、置換された 2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された 2-フルフリル基などで置換されていても良い。

## 【0119】

本発明のメタロセン化合物は、特定の共役五員環骨格を有する配位子の特定の位置に特定の選ばれた置換基を有する点に特徴がある。該共役五員環骨格を有する配位子自体の製造方法は公知であり、置換基の導入自体も通常の方法を用いて行うことができる。

【0120】

本発明のメタロセン化合物は、他の成分とともに、オレフィン重合用触媒として、オレフィン重合体の製造に使用することができる。本発明のメタロセン化合物を含む触媒は、以下の(1)～(3)に大別することができる。

【0121】

(1) 上記に記載のメタロセン化合物（以降、「(A)成分」と言う場合がある。）および活性化化合物（以降、「(B)成分」と言う場合がある。）、および所望により使用する有機アルミニウム化合物（以降、「(D)成分」と言う場合がある。）とからなるオレフィン重合用触媒（以降、「メタロセン均一系触媒」と言う場合がある。）。

【0122】

(2) (A)成分、(B)成分、微粒子状担体（以降、「(C)成分」という場合がある。）、および所望により使用する(D)成分、を用いて製造されることを特徴とするメタロセン担持型触媒（以降、「メタロセン担持型触媒I」と言う場合がある。）と、有機アルミニウム化合物（以降、「(D')成分」と言う場合がある。）からなるオレフィン重合用触媒。

【0123】

(3) (A)成分、特定のイオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩（以降、「(E)成分」と言う場合がある。）、および、所望により使用する(D)成分、を用いて製造されることを特徴とするメタロセン担持型触媒（以降、「メタロセン担持型触媒II」と言う場合がある。）と、(D')成分からなるオレフィン重合用触媒。

【0124】

上記(2)もしくは(3)に記載されたメタロセン担持型触媒IもしくはIIのうち、本発明のオレフィン重合体の製造においては、上記(2)に記載されたメ

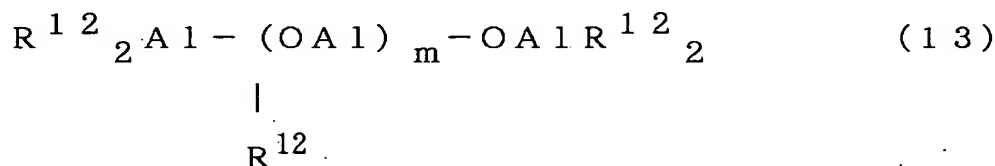


タロセン担持型触媒 I が好ましく用いられる。特に、上記に記載のメタロセン化合物 (A) として、一般式 (3) または (4) のメタロセン化合物を用いる場合には、特にメタロセン担持型触媒 I を用いることが好ましい。

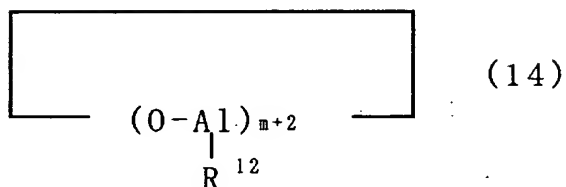
【 0 1 2 5 】

上記の、(B) 成分としては、有機アルミニウムオキシ化合物、もしくは (A) 成分と反応してイオン対を形成する化合物が用いられる。該有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記の一般式 (13) もしくは (14) で表されるアルミノキサンが用いられる。

【 0 1 2 6 】



【 0 1 2 7 】



【 0 1 2 8 】

一般式 (13) および (14) において、 $R^{12}$  は炭素数が 1～6 の炭化水素基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリアル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数が 1～4 の炭化水素基が好ましく、特に好ましいのは炭化水素基がアルキル基である場合である。各  $R^{12}$  は同一でも異なってもよい。 $m$  は 4～30 の整数であり、好ましくは 6～30、特に好ましくは 8～30 の整数である。

【 0 1 2 9 】

上記のアルミノキサンは公知の様々な条件下に調製することが可能である。具体的には、以下の方法を例示できる。すなわち、

- ①トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリアルキルアルミニウムと水とを直接反応させる方法、
- ②トリアルキルアルミニウムと、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類とを反応させる方法、
- ③トリアルキルアルミニウムと、シリカゲル等を含浸させた水分とを反応させる方法、
- ④トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、水と直接反応させる方法、
- ⑤トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類と反応させる方法、
- ⑥シリカゲル等含浸させた水分と、トリイソブチルアルミニウムとを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法、を例示できる。

【 0 1 3 0 】

(A) 成分と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平 1 - 5 0 1 9 5 0 号公報、特表平 1 - 5 0 2 0 3 6 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 5 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 6 号公報、特開平 3 - 2 0 7 7 0 4 号公報、W O 9 2 / 0 0 3 3 3 号公報、U S 5 0 6 4 8 0 2 号公報、W O 9 3 / 0 3 0 6 7 号公報、特開平 4 - 3 0 9 5 0 8 号公報、特開平 4 - 3 5 3 5 0 2 号公報、特開平 5 - 3 3 1 2 3 2 号公報、などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、もしくは、カルボラン化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 1 】

ルイス酸としては、硼素原子を含有するルイス酸が好適で、非限定的な具体例としては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4 - フルオロフェニル) ボロン、トリス (3, 5 - フルオロフェニル) ボロン、トリス (4 - フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (p - トリル) ボロン、トリス (o - トリル) ボロン、トリス (3, 5 - ジメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン等が挙げられる。これらのうちではトリス (ペンタフルオ

ロフェニル) ボロンが特に好ましい。

### 【0132】

イオン性化合物とは、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオン性化合物はメタロセン化合物と反応することに該メタロセン化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオン性化合物としては、有機硼素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的高高で、遷移金属カチオンを安定化させるものが好ましい。カチオン性化合物としては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

### 【0133】

イオン性化合物としては、アニオン性化合物として硼素化合物を含有する塩が好適に使用できる。具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としての、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリメチルアンモニウム(p-トリル)硼素、トリメチルアンモニウム(o-トリル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)硼素などが挙げられる。

### 【0134】

また、N, N-ジアルキルアニリニウム塩としては、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N, N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム(フェニル)硼素

などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えば、ジ（*n*-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素などが挙げられ、トリアルキルホスフォニウム塩及びトリアリールホスフォニウム塩としては、例えば、トリメチルホスフォニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）硼素などが挙げられる。

## 【 0 1 3 5 】

本発明では、硼素原子を含有するイオン性化合物として、更に、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

## 【 0 1 3 6 】

上記の活性化化合物の中でも、特に、アルミノキサンが好ましく用いられる。

## 【 0 1 3 7 】

また、本発明のオレフィン重合体の製造に使用されるメタロセン担持型触媒 I において、その原料として用いられる（C）成分は、無機担体もしくは有機担体であって、粒子径が  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  である顆粒状もしくは球状の無機微粒子担体もしくは有機微粒子担体を使用される。

## 【 0 1 3 8 】

これらの無機微粒子担体は、比表面積が  $50 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{g}$  の範囲にあることが好ましい。

## 【 0 1 3 9 】

該無機微粒子担体としては、金属酸化物、たとえば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として  $\text{SiO}_2$  もしくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}$

$\text{O}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 、もしくは、クロム化合物が担持された $\text{SiO}_2$ 、等が挙げられる。無機微粒子担体として特に好ましいのは、 $\text{SiO}_2$ である。

## 【0140】

上記無機微粒子担体は、使用に先立って、通常、 $100\sim 1,000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300\sim 900^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $400\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成したものを使用する。焼成後の無機微粒子担体の表面吸着水量は $0.1$ 重量%以下、好ましくは $0.01$ 重量%以下であり、また表面水酸基含量は $1.0$ 重量%以上、好ましくは $1.5\sim 4.0$ 重量%、さらに好ましくは $2.0\sim 3.5$ 重量%の範囲である。また、これらの無機微粒子担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および／またはハロゲン含有珪素化合物との接触処理あるいは、硝酸クロム(III)等の酸との接触処理が施されていてもよい。

## 【0141】

さらに微粒子有機担体としては、微粒子有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子重合体、ポリスチレンなどの微粒子重合体などを例示することができる。

## 【0142】

(D) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式  $\text{AlR}^{13}_s\text{R}^{14}_t\text{X}_{3-(s+t)}$  で表される化合物が好適に使用される。式中、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は、それぞれ独立して炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表す。 $\text{X}$ はハロゲン原子を表し、 $s$ および $t$ は、 $0 < s + t \leq 3$ を満たす任意の整数を示す。

## 【0143】

上記の有機アルミニウム化合物として、好ましいのは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルア

ルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミノウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、および、それらの2種以上の混合物を例示できる。より好ましいのは、トリアルキルアルミニウムである。更に好ましいのは、トリエチルアルミニウム、もしくは、トリイソブチルアルミニウムである。

## 【0144】

前記メタロセン担持型触媒IIの製造に用いられる(E)成分としては、イオン交換性層状化合物、もしくは、無機珪酸塩が例示できる。尚、本願で用いている「イオン交換性層状化合物」という用語は、珪酸塩を含まない。

## 【0145】

上記のイオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 $CdI_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩が挙げられる。

## 【0146】

上記のイオン交換性層状化合物は、必要に応じて塩類処理および／または酸処理を行って使用してもよい。塩類処理も酸処理も施されていない状態のイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンの交換が可能である。

## 【0147】

上記の無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。これらは、合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用して

もよい。粘土および粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシンゲル石、パイロフィライト、リョクデイ石群などが挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

#### 【0148】

上記の無機珪酸塩の中では、カオリン族、ハロサイト族、蛇紋石族、スメクタイト、バーミキュライト鉱物、雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが好ましく、スメクタイト、バーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが更に好ましい。これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分け等の処理を行った後に使用してもよい。また、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0149】

上記の無機珪酸塩は、必要に応じ、塩類処理および／または酸処理により、固体の酸強度を変えることが出来る。また、塩類処理においては、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成することにより、表面積や層間距離を変えることが出来る。すなわち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることが出来る。

#### 【0150】

(E) 成分は、未処理のまま使用してもよいが、含有される交換可能な金属陽イオンを次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換する

ことが好ましい。

【0151】

イオン交換に使用する塩類は、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも1種の原子もしくは原子団より誘導される陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンと、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ClO}_3$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OOCCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{OCl}_2$ 、 $\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{O}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}_3$ 、 $\text{OOCH}$ 、 $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ から成る群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は2種以上を同時に使用してもよい。

【0152】

上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは、2種以上を同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処理を同時に行う方法などがある。なお、酸処理は、イオン交換や表面の不純物を取り除く効果の他、結晶構造の $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Li}$ 等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

【0153】

塩類および酸による処理条件は特に制限されない。しかしながら、通常、塩類および酸濃度は0.1～30重量%、処理温度は室温から使用溶媒の沸点までの温度範囲、処理時間は5分から24時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で利用される。

【0154】

上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉



砕や造粒などで形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理、有機化合物処理、有機金属処理などの他の化学処理を併用してもよい。この様にして得られる (E) 成分としては、水銀圧入法で測定した半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  以上、特には  $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$  であることが好ましい。斯かる (E) 成分は、水溶液中で処理した場合、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とは、イオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。

## 【0155】

(E) 成分は、上記の様な吸着水および層間水を除去してから使用することが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が使用される。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常  $100^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $150^\circ\text{C}$  以上とされるが、構造破壊を生じる様な高温条件は好ましくない。加熱時間は、 $0.5$  時間以上、好ましくは 1 時間以上である。その際、脱水乾燥した後の (E) 成分の重量減量は、温度  $200^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \text{ mmHg}$  の条件下で 2 時間吸引した場合の値として 3 重量%以下であることが好ましい。本発明においては、重量減量が 3 重量%以下に調整された (E) 成分を使用する場合、(A) 成分及び (D) 成分と接触する際にも、同様の重量減量の状態が保持される様に取り扱うことが好ましい。

## 【0156】

次に、メタロセン担持型触媒 I および II の製造方法について説明する。

## 【0157】

メタロセン担持型触媒 I は、(C) 成分の存在のもとに、(A) 成分と (B) 成分、および所望により使用する (D) 成分を反応させることによって得られる。(A) 成分と (B) 成分を (C) 成分に加える順序は任意に変えることができる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させた (A) 成分を最初に (C) 成分に加え、その後で (B) 成分を加えることができる。また、(B) 成分と (A) 成分を予め反応させたものを同時に (C) 成分に加えることができる。そして、(B) 成分を最初に (C) 成分に加え、その後で (A) 成分を加えることもできる。

。反応の際の温度は、通常 $-20$ ないし $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0$ ないし $120^{\circ}\text{C}$ であり、反応に要する時間は、通常 $0.1$ 分以上、好ましくは $1$ 分ないし $200$ 分の範囲である。また、上記のようにして得られたメタロセン担持型触媒 I は、必要により少量のオレフィンで予備重合したのち使用することができる。

## 【0158】

予備重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これら2種以上のオレフィンの混合物であってもよい。

## 【0159】

本発明のオレフィン重合体の製造に好適に用いられるメタロセン担持型触媒 I としては、下記の (a) 工程～(c) 工程を順次実施して調製されるメタロセン担持型触媒もしくは下記 (a) 工程～(d) 工程を順次実施して得られる予備活性化メタロセン担持型触媒を挙げることができる。

(a) メタロセン化合物 (A) とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させてメタロセン触媒を得る工程、

(b) 上記(a)工程で得たメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、不活性溶媒の存在下、 $85\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で接触させてメタロセン触媒を無機微粒子担体に担持させ、粗製メタロセン担持型触媒を得る工程、

(c) 上記(b)工程で得た粗製メタロセン担持型触媒を含むスラリーを $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄して精製したメタロセン担持型触媒を得る工程、

(d) 上記(c)工程で得たメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、該メタロセン担持型触媒  $1\text{ kg}$  当たり  $0.01\sim 500\text{ kg}$  のオレフィン予備重合体をさらに該メタロセン担持型触媒に担持させて予備活性化メタロセン担持型触媒を得る工程。

## 【0160】

上記(a)工程においては、前記メタロセン化合物 (A)  $1$  モルに対してアルミニウム原子として $10\sim 1,000$ モル、好ましくは $20\sim 500$ モルのアルミノキサンを、不活性溶媒中において $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温

度条件下に、1分～10時間、好ましくは3分～5時間反応させて、メタロセン触媒を生成させる。

#### 【0161】

不活性溶媒の使用は、反応を均一かつ効率的に進める上で好ましい。該不活性溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、メタロセン化合物(A)1モルに対して、10～10,000リットル、好ましくは10～1,000リットル程度である。

#### 【0162】

使用できる不活性溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素、ブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素をハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類も上記不活性溶媒として使用することができる。

#### 【0163】

好ましい不活性溶媒は芳香族炭化水素である。また、市販のアルミノキサン溶液の溶媒をそのまま、もしくはそれにさらにその他の芳香族炭化水素などを追加して反応に使用することもできる。

#### 【0164】

上記(a)工程に続く(b)工程において、(a)工程で得られたメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、(a)工程において反応溶媒として使用した不活性溶媒の存在下に85～150℃の温度で接触させることにより、前記メタロセン触媒が無機微粒子担体上に担持された固体生成物としての粗製メタロセン担持型触媒が得られる。この接触反応においては、必要に応じて不活性溶媒を追加使用することができる。

#### 【0165】

粗製メタロセン担持型触媒中の、メタロセン触媒と、無機微粒子担体との比率は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物（A）とアルミノキサンとの反応生成物に含まれるメタロセン化合物（A）由来の遷移金属原子1モルに対して、無機微粒子状担体が1～1,000kg、好ましくは5～500kgの割合である。（b）工程で使用する不活性溶媒の使用量は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物（A）とアルミノキサンとの反応生成物に含まれるメタロセン化合物（A）由来の遷移金属原子1モルに対して、10～10,000リットル、好ましくは10～1,000リットルの割合である。

## 【0166】

該メタロセン触媒と該無機微粒子担体との接触は、85～150℃、好ましくは90～130℃、特に好ましくは95～120℃の温度条件下に、5分間～100時間、好ましくは10分間～50時間行われる。特に温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で接触させることにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒をオレフィン重合に使用すると、得られるオレフィン重合体は高い嵩比重と良好な粒子性状を有する重合体になる。

## 【0167】

続く（c）工程においては、（b）工程で得られた不活性溶媒を含む粗製メタロセン担持型触媒を、-50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄することにより、精製されたメタロセン担持型触媒を得る。

## 【0168】

洗浄に用いる脂肪族炭化水素としては、前記不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素およびそれらの混合液が挙げられる。好ましくは、n-ヘキサン、イソペンタンまたはそれらの混合物である。

## 【0169】

（c）工程での洗浄方法として、たとえば、（b）工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン担持型触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を、濾過、遠心分離またはデカンテーション等により分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて該粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することができる。また、（b）工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を

分離することなく脂肪族炭化水素を添加し、不活性溶媒および脂肪族炭化水素の混合溶媒を上記と同様の手段で分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することもできる。(c)工程で行う洗浄方法としては、後者の方法がより好ましい。

#### 【0170】

該洗浄は、1回の洗浄につき、(b)工程で使用した無機微粒子担体1kgに対し、脂肪族炭化水素1～500リットル、好ましくは10～100リットルを使用して、-50～50℃、好ましくは-30～40℃、特に好ましくは-30～30℃の温度条件下に、洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン触媒が溶出しなくなるまで繰り返し行なわれる。少なくとも2回、通常は4回以上洗浄すれば充分であるが、これに限定されない。

#### 【0171】

洗浄温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で洗浄することにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒を用いてオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン重合体は特に高い嵩比重と良好な粒子性状を有する。

#### 【0172】

本発明で用いる予備活性化メタロセン担持型触媒は、(d)工程で、前記(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01～500kgのオレフィン予備重合体をメタロセン担持型触媒に担持させて得られる。

#### 【0173】

予備活性化メタロセン担持型触媒に担持されるオレフィン予備重合体としては、炭素数2～20のオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の単独重合体およびそれらの2種以上の組み合わせからなる共重合体が挙げられ、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレンを主体とするエチレンとエチレン以外のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体、もしくはプロピレンを主体とするブ

ロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン／オレフィン共重合体が好適である。また、これらのオレフィン予備重合体は135℃のデカリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.1～10dl/g、好ましくは0.2～7dl/gの範囲である。但し、溶融張力が高いオレフィン重合体を得るためには、オレフィン予備重合体の135℃のデカリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ は、10dl/gより大きく、100dl/g以下の範囲、より好ましくは15～80dl/gの範囲、特に好ましくは20～50dl/gの範囲であることが好ましい。

## 【0174】

好ましいオレフィンの予備重合方法は、(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリー中に、予備重合するオレフィンを導入し、該オレフィンをメタロセン担持型触媒と接触させることにより予備重合させる方法である。メタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリーとしては、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた該触媒を、該脂肪族炭化水素から分離することなく使用してもよく、また、分離後、それを改めて同様の脂肪族炭化水素に再分散して使用してもよい。

## 【0175】

該オレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中や溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合を制御し、かつ予備重合を均一に進めるためには脂肪族炭化水素の存在下で実施することが好ましい。

## 【0176】

脂肪族炭化水素中で行うオレフィンの予備重合は、メタロセン担持型触媒1kgに対して、脂肪族炭化水素0.005～5m<sup>3</sup>、好ましくは0.01～1m<sup>3</sup>からなるスラリー中に、オレフィンを0.01～1,000kg、好ましくは0.1～500kg導入して、-50～100℃、好ましくは0～50℃の温度条件下に、1分間～50時間、好ましくは3分間～20時間、オレフィンを接触させることによって行う。

## 【0177】

上記のオレフィンの予備重合において、メタロセン担持型触媒にはメタロセン化

合物（A）と、活性化化合物（B）として好適にはアルミノキサンとの反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサンに代表される助触媒を添加する必要は特にないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、該メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物（A）由来の遷移金属原子1モル当たり、アルミニウム原子として1,000モル以下、好ましくは500モル以下の範囲に留めるのが好ましい。

## 【0178】

本発明においては、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオレフィン予備重合体の重量平均分子量（Mw）を100,000～500,000g／モルの範囲となるように制御することが、粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造するために望ましい。

## 【0179】

また、本発明のオレフィン重合体の製造に好適に用いられるメタロセン担持型触媒Ⅰの製造方法として、上記の方法に加えて、予め、アルミノキサンと無機微粒子状担体とを反応させた後、引き続き、メタロセン化合物（A）と反応させる方法も例示できる。この方法で得られた触媒を使用すれば、粒子性状が非常に優れたオレフィン重合体を製造することができる。

## 【0180】

本発明で用いることのできるメタロセン担持型触媒Ⅱは、（A）、（E）及び（D）成分とを接触させることにより調製される。接触方法は、特に限定されないが、次の様な方法を例示することができる。

- （1）（A）と（E）成分を接触させる。
- （2）（A）と（E）成分を接触させた後に（D）成分を添加する。
- （3）（A）と（D）成分を接触させた後に（E）成分を添加する。
- （4）（E）と（D）成分を接触させた後に（A）成分を添加する。
- （5）（A）、（E）、（D）成分を同時に接触させる。

## 【0181】

なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンの予備重合時またはオレ

フィンの重合時に行ってもよい。また、上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を、各成分と共存させるか、または、各成分に接触させてもよい。上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中に行ってもよい。接触は、 $-20^{\circ}\text{C}$ を下限とし、溶媒の沸点を上限とする温度範囲で行い、特に室温を下限とし、溶媒の沸点を上限とする温度範囲で行うのが好ましい。

## 【0182】

上記の各成分の使用量は次の通りである。すなわち、(E)成分の1g当たり、(A)成分は、通常 $10^{-4} \sim 10$ ミリモル、好ましくは $10^{-3} \sim 5$ ミリモルであり、(D)成分は、通常 $0.01 \sim 10^4$ ミリモル、好ましくは $0.1 \sim 100$ ミリモルである。また、(A)成分中の遷移金属と(D)成分中のアルミニウムの原子比は、通常 $1 : 0.01 \sim 10^6$ 、好ましくは $1 : 0.1 \sim 10^5$ である。この様にして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。

## 【0183】

また、必要に応じて(D)成分を追加使用してもよい。すなわち、(A)成分及び/又は(E)成分と(D)成分とを使用して触媒調製を行った場合は、この触媒調製とは別途に更に(D)成分を反応系に追加添加してもよい。この際、使用される(D)成分の量は、(A)成分中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子に対する(D)成分中のアルミニウム原子の原子比として、通常 $1 : 0 \sim 10^4$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 10^3$ となる様に選ばれる。

## 【0184】

上記のようにして得られたメタロセン担持型触媒IIも、前記メタロセン担持型触媒Iと同様、オレフィンを予備重合して該担持型触媒にオレフィン予備重合体を更に担持したのち、これを本発明のオレフィン重合体の製造に用いることもできる。

## 【0185】

上記で得られたメタロセン担持型触媒IもしくはIIは、更に、有機アルミニウ



ム化合物（（D'）成分）と組み合わせて得られるオレフィン重合用触媒として、本発明のオレフィン重合体の製造に好適に使用できる。

【0186】

オレフィン重合体の製造において、メタロセン担持型触媒 I もしくは II と組み合わせて用いられる（D'）成分は、前記メタロセン担持型触媒 I もしくは II の製造に用いられる有機アルミニウム化合物として前述したものから選ばれるが、前記メタロセン担持型触媒 I もしくは II の製造に用いられる有機アルミニウム化合物と同じものであってもよいし、別の有機アルミニウム化合物であっても良い。

【0187】

該オレフィン重合体の製造に使用される（D'）成分の量は、メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物（a）由来の遷移金属原子 1 モルに対し、（D'）成分中の Al 原子として 1 ～ 5,000 モル、好ましくは 5 ～ 3,000 モル、特に好ましくは 10 ～ 1,000 モルの割合である。

【0188】

メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒の使用量は、重合容積 1 リットルあたり、該触媒中のメタロセン化合物（a）由来の遷移金属原子に換算して、 $1 \times 10^{-10}$  ～  $1 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-9}$  ～  $1 \times 10^{-4}$  モルである。触媒の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。

【0189】

なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合は重合器内の重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合は重合器内の気相部分の容積を意味する。

【0190】

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、本発明のメタロセン化合物を含む、上記で説明した（1）～（3）のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法である。

【0191】

本発明のオレフィン重合体の製造方法が適用されるプロセスとしては、公知の

オレフィン重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィン類を重合させるスラリー重合法を採用することができる。また、オレフィン類自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィン類の重合を気相中で実施する気相重合法を採用することもできる。そして、これらのプロセスの2種以上を組み合わせた重合プロセスを採用することもできる。この重合プロセスの組み合わせとしては、第1段目をバルク重合法で行い、引き続く第2段目を気相重合法で行う組み合わせが最も好ましい。また、溶液重合法を用いることも可能である。

## 【0192】

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、重合温度として $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力として大気圧 $\sim 9.9\text{MPa}$ （ゲージ圧）、好ましくは $0.4\sim 5.0\text{MPa}$ （ゲージ圧）の各条件が採用できる。また、必要に応じて水素のような連鎖移動剤を導入して、得られるオレフィン重合体の分子量を調節しても良い。

## 【0193】

重合反応終了後、重合系から未反応単量体及び水素を分離し、触媒失活処理等を行って、オレフィン重合体を得る。

## 【0194】

本発明のオレフィン重合体は、以上に説明したオレフィン重合体の製造方法によって製造される。

## 【0195】

本発明において、「オレフィン」とは、炭素数 $2\sim 20$ のオレフィンを指し、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、トリエンなどが挙げられる。本発明において、「プロピレン以外のオレフィン」とは

、炭素数 2～20 のオレフィンを指し、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等、更にこれらの2種以上の混合物を意味する。本発明において、最も好ましく用いられるプロピレン以外のオレフィンは、エチレンおよび／または1-ブテンである。

## 【0196】

本発明において、「オレフィン重合体」とは、炭素数 2～20 のオレフィンから選ばれた1つのオレフィンからなる単独重合体、もしくは、2つ以上のオレフィンからなる共重合体を言う。

## 【0197】

また、本発明において、「オレフィン重合体」は、構成単位として、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、トリエンなどを、重合体のモル基準で、30モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

## 【0198】

本発明のオレフィン重合体は、好ましくは、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン共重合体であって、該共重合体中のオレフィン単位の含有量が、共重合体のモル基準で、0.1～80モル%である共重合体である。かかる共重合体中の、オレフィン単位の含有量は、好ましくは0.5～50モル%、さらに好ましくは1～30モル%である。

## 【0199】

本発明の製造方法で得られるオレフィン重合体が、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン共重合体である場合には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、もしくは、ランダムブロック共重合体のいずれであっても良い。

## 【0200】

本発明のオレフィン重合体が、ブロック共重合体である場合には、本発明のメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、第1段目の工程で、プロピレン単独重合体(I)（以降、「Aセグメント」と言う場合がある。）を製造

し、第2段目の工程で、プロピレン単位の含有量が、共重合体（I I）のモル基準で、10～90モル%、好ましくは、20～80モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体（I I）（以降、「Bセグメント」と言う場合がある。）を製造することによって、好適に得ることができる。ブロック共重合体の重量基準で、Aセグメントの含有量が10～95重量%、Bセグメントの含有量が90～5重量%であるのが好ましい。このようにして得られる重合体は、プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体と表示することができる。

## 【0201】

また、本発明のオレフィン重合体は、ランダムブロック共重合体である場合には、本発明のメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、第1段目の工程で、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が、共重合体（I）のモル基準で、0.1～30モル%、好ましくは、0.3～20モル%、更に好ましくは、0.5～10モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体（I）（以降、「Aセグメント」という場合がある。）を製造し、第2段目の工程で、プロピレン単位の含有量が、共重合体（I I）のモル基準で、10～90モル%、好ましくは、20～80モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体（I I）（以降、「Bセグメント」という場合がある。）を製造することによって、好適に得ることができる。ランダムブロック共重合体の重量基準で、Aセグメントの含有量が10～95重量%、Bセグメントの含有量が90～5重量%であるのが好ましい。このようにして得られる重合体は、プロピレン／オレフィン／／プロピレン／オレフィン・ランダムブロック共重合体と表示することができる。

## 【0202】

尚、上記プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体、および、プロピレン／オレフィン／／プロピレン／オレフィン・ランダムブロック共重合体において、Bセグメントとしての、プロピレン／オレフィン・ランダム共重

合体 (I I) のメルトフローレート (MFR) は、耐衝撃性、透明性、もしくは、柔軟性に優れた成形品を得るために、300 g / 10 分以下であるのが好ましく、更に好ましくは、100 g / 10 分以下、更に好ましくは、10 g / 10 分以下、尚好ましくは1 g / 10 分以下である。特に好ましくは、0.1 g / 10 分以下、最も好ましくは、0.01 g / 10 分以下である。尚、本発明で言う「メルトフローレート (MFR)」は、JIS K7210に準拠して、荷重21.18N、温度230℃で測定した値 (単位: g / 10 分) である。

## 【0203】

上記プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体、および、プロピレン／オレフィン／／プロピレン／オレフィン・ランダムブロック共重合体において、そのBセグメントのMFR (以降、「MFR<sub>B</sub>」という場合がある。) は、これら共重合体のMFR (以降、「MFR<sub>T</sub>」という場合がある。)、共重合体中のAセグメントの含有量 (以降、「W<sub>A</sub>」という場合がある。単位: 重量%)、共重合体中のAセグメントのMFR (以降、「MFR<sub>A</sub>」という場合がある。)、および、共重合体中のBセグメントの含有量 (以降、「W<sub>B</sub>」という場合がある。単位: 重量%) を用いて、次式によって算出することができる。

$$\log (\text{MFR}_B) = (100 / W_B) \times \{ \log (\text{MFR}_T) - (W_A / 100) \times \log (\text{MFR}_A) \}$$

## 【0204】

本発明において、ブロック共重合体、もしくは、ランダムブロック共重合体は、本発明のメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、まず、第1段目の工程を温度が30～100℃、好ましくは50～80℃、圧力が0.3～5MPa、好ましくは、1～4MPa、時間が0.5～10時間、好ましくは1～5時間の条件で行う。引き続き、第2段目以降の工程で、温度30～100℃、好ましくは50～80℃、圧力が、0.3～5MPa、好ましくは1～4MPa、時間が、0.5～10時間、好ましくは1～5時間で行い、これら第1段目の工程、第2段目の工程のそれぞれにおいて、連鎖移動剤として水素を用いることにより、それぞれの工程で得られる重合体のMFRを所望の範囲に調節することができる。第1段目および第2段目の工程は、それぞれ複数のステップを含ん

でいても良いが、共に、単一のステップで構成されるのが好ましい。

#### 【0205】

本発明のオレフィン重合体は、その融点が、好ましくは80～165℃、更に好ましくは85～162℃の範囲である。

#### 【0206】

また、本発明のオレフィン重合体が、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含む共重合体であり、特に、プロピレン／エチレン・ランダム共重合体、もしくは、少量の1-ブテンを含むプロピレン／エチレン／1-ブテン・ランダム共重合体である場合には、該共重合体中のプロピレン単位の含有量（P：モル％）と、該共重合体の融点（ $T_m$ ：℃）との間に、下記式の関係を充足することが好ましい。

$$170 > T_m \geq 145 - 5.5(100 - P)$$

また、下記式の関係の有することが、より好ましい。

$$170 > T_m \geq 147 - 5.5(100 - P)$$

当該式は、共重合体中のオレフィン単位の含有量が高いときでさえ、高い融点を示すことができるという本発明のオレフィン重合体の特に優れた特性を表す。

#### 【0207】

本発明のオレフィン重合体は、その重量平均分子量（ $M_w$ ）が、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^6$  g／モル、更に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$  g／モルの範囲である。また、その重量平均分子量（ $M_w$ ）の数平均分子量（ $M_n$ ）に対する比（ $M_w/M_n$ ）が、好ましくは1.5～3.8、更に好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.8～3.0、最も好ましくは1.8～2.8の範囲である。

#### 【0208】

また、本発明のオレフィン重合体は、そのMFRが、好ましくは0.001～300 g／10分の範囲である。但し、加工性の点で好ましいのは、0.5～100 g／10分の範囲である。

#### 【0209】

本発明のオレフィン重合体は、その固有粘度 $[\eta]$ が、好ましくは0.5～1

2 d 1 / g、さらに好ましくは 0. 5 ~ 5 d 1 / g の範囲である。

#### 【0 2 1 0】

本発明のオレフィン重合体の立体規則性を表すアイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ ) については、特に限定はないが、好ましくは 0. 4 0 0 ~ 0. 9 9 0、より好ましくは 0. 8 0 0 ~ 0. 9 9 0、さらに好ましくは 0. 8 5 0 ~ 0. 9 9 0、特に好ましくは 0. 9 2 0 ~ 0. 9 9 0 である。

#### 【0 2 1 1】

また、本発明のオレフィン重合体のアイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) については、特に限定はないが、好ましくは、0. 5 0 ~ 0. 9 9 9、より好ましくは、0. 8 5 ~ 0. 9 9 9、さらに好ましくは、0. 8 7 ~ 0. 9 9 9、特に好ましくは、0. 9 4 ~ 0. 9 9 9 である。

#### 【0 2 1 2】

本発明のオレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対する、オレフィンの 2, 1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数の占める割合、および、オレフィンの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合については、特に限定はないが、それぞれ独立して、5 モル% 以下、好ましくは 3 モル% より小さい範囲である。

#### 【0 2 1 3】

本発明のオレフィン重合体のアイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ )、及び、アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ )、さらに、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対し、オレフィンの 2, 1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数およびオレフィンの 1, 3-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数の占める割合は、次のような方法に従って測定した  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトルの測定結果に基づき求められる。

#### 【0 2 1 4】

すなわち、o-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン = 8 / 2 重量比の混合溶液に、試験体 (オレフィン重合体) を、その混合溶液中での濃度が 2 0 重量% となるように溶解する。この試験液について、測定波長が 6 7. 2 0 M H z、測定温度が 1 3 0 ° C で、 $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトルを測定する。測定装置としては、例えば

日本電子(株)社製「JEOL-GX270NMR」を用いることができる。

【0215】

「アイソタクチックペンタッド分率( $I_5$ )」及び「アイソタクチックトリアッド分率( $I_3$ )」は、オレフィン単独重合体の場合には、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules) 6, 925-926(1973)で提案された $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルにより測定し求められる、重合体の立体規則性を示す指標である。本 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules) 8, 687(1975)で提案された帰属に従った。また、共重合体のアイソタクチックトリアッド分率( $I_3$ )は、特開平7-149833号公報、特開平8-283343号公報に提案された方法に基づいて算出した。

【0216】

アイソタクチックペンタッド分率( $I_5$ )とは、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総数に対し、5個連続してメソ結合をしているオレフィン単位の占める割合を表し、アイソタクチックトリアッド分率( $I_3$ )は、オレフィン重合体分子鎖中のオレフィン単位の総数に対して、3個連続してメソ結合をしているオレフィン単位の割合を表す。従ってアイソタクチックペンタッド分率( $I_5$ )、アイソタクチックトリアッド分率( $I_3$ )が高いほどアイソタクチック性が高いことを示す。このうち、アイソタクチックペンタッド分率( $I_5$ )は、特に、単独重合体のアイソタクチック性の指標に用いられ、アイソタクチックトリアッド分率( $I_3$ )は、単独重合体もしくは共重合体のアイソタクチック性の指標として用いられる。

【0217】

上記の、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対する、オレフィンの2, 1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数およびオレフィンの1, 3-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数のそれぞれが占める割合とは、筒井(T. Tsutsui)等によってポリマー(Polymer), 30, 1350-1356(1989)に発表された方法に基づき $^{13}\text{C}$ 核磁気



共鳴スペクトルにより測定し求められる、オレフィン重合体の立体規則性を示す指標である。

#### 【0218】

本発明のオレフィン重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常、熔融混練機を用いて190～350℃の温度で20秒～30分間程度加熱熔融混練し、必要に応じてストランド状に押し出した後に、更に細断して粒状体、すなわちペレットの形態で各種成形品の製造に供される。例えば、フィルム、シート、繊維、射出成形品、ブロー成形品、容器、延伸糸、不織布、発泡体などに好適に用いることができるとともに、シーラントとしても好適に用いることができる。

#### 【0219】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) メルトフローレート (MFR) (単位: g/10分) : JIS K 7210 に準拠して、表1の条件14 (荷重21.18N、温度230℃) で測定した。

(2) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) およびその数平均分子量 ( $M_n$ ) に対する比 ( $M_w/M_n$ ) : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で、カラムとして、東ソー (株) 社製「PSK gel GMH6-HT」を使用し、測定装置として、ウォーターズ社製「GPC-150C」を用いて、試験体 (オレフィン重合体) を、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンに、その濃度が0.05wt%となるように溶解し、得られた溶液を温度135℃で測定して求めた。

(3) 融点 (単位: °C) : パーキン・エルマー社製「DSC 7型示差走査熱量分析計」を用いて測定した。まず、試験体であるオレフィン重合体を、室温から30℃/分の速度で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持したのち、-20℃/分の速度で-20℃まで降温し、同温度にて10分間保持する。その後、

あらためて、20℃/分の速度で昇温していく際に、融解のピークを示す温度を融点とした。

(4) オレフィン重合体がプロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン共重合体である場合のオレフィン単位の含有量(単位:モル%) :  $^{13}\text{C}$  NMRにより測定して求めた。

(5) 固有粘度 $[\eta]$ : 自動粘度測定装置(三井東圧(株)製「AVS2型」)を使用し、溶媒としてテトラリンを用いて135℃の温度条件で測定した固有粘度である。(単位: dl/g)

# 【 0 2 2 0 】

## 実施例 1

[ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) ジメチル(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)シランの合成

500 ml のガラス製反応容器に、2-メチル-4-フェニルインデン 11.7 g (56.7 モル)、THF 100 ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに1.58 モル/L の n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 36 ml (56.9 ミリモル) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら一晩攪拌し、2-メチル-4-フェニルインデンのリチウム塩溶液を調製した。

別の500 ml のガラス製反応容器にジメチルジクロロシラン 22 g (170 ミリモル)、THF 100 ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却し、ここに先に調製した2-メチル-4-フェニルインデンのリチウム塩溶液をゆっくり滴下した。滴下後、室温で1時間攪拌し、減圧で溶媒と過剰のジメチルジクロロシランを留去した。ここに、THF 100 ml を加え、クロロシラン溶液を調製した。

別の500 ml のガラス製反応容器に2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデン 15.5 g (56.9 ミリモル)、THF 200 ml を加

え、ドライアイス-メタノール浴で $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。ここに $1.58\text{ mol/L}$ の $n$ -ブチルリチウム-ヘキサン溶液 $36\text{ ml}$  ( $56.9\text{ mmol}$ )を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら4時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、1-メチルイミダゾール $0.23\text{ ml}$  ( $2.9\text{ mmol}$ )を加え、先に調製したクロロシラン溶液を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。

反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加え一晩乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチル(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)シランの淡黄色固体 $22\text{ g}$  (収率 $72\%$ )を得た。

#### 【0221】

(2) ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

$500\text{ ml}$ のガラス製反応容器にジメチル(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)シラン $11.9\text{ g}$  ( $22.3\text{ mmol}$ )、ジエチルエーテル $200\text{ ml}$ を加え、ドライアイス-メタノール浴で $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。ここに $1.58\text{ mol/L}$ の $n$ -ブチルリチウム-ヘキサン溶液 $28\text{ ml}$  ( $44.2\text{ mmol}$ )を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。反応液の溶媒を $20\text{ ml}$ 程度まで減圧濃縮し、トルエン $250\text{ ml}$ を加え、ドライアイス-メタノール浴で $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム $5.2\text{ g}$  ( $22.3\text{ mmol}$ )を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。

溶媒を減圧留去し、トルエン/ヘキサンで再結晶を行い、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドのラセミライク体(純度 $97\%$ )の橙色結晶 $870\text{ mg}$  (収率 $7\%$ )を得た。該ラセミライク体の $^1\text{H-NMR}$ 値( $\text{CDCl}_3$ )による測定結果を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ 値 ( $\text{CDCl}_3$ ) ラセミライク体:  $\delta$  1.22 (s, 3H),  $\delta$  1.38 (s, 3H),  $\delta$  2.26 (s, 3H),  $\delta$  2.43 (s, 3H),  $\delta$  6.06 (d, 1H),  $\delta$  6.17 (d, 1H), 6.67~ $\delta$  6.73 (m, 2H),  $\delta$  6.92 (s, 1H),  $\delta$  6.7.03 (s, 1H), 7.14~ $\delta$  7.18 (m, 3H), 7.26~ $\delta$  7.27 (m, 2H), 7.33~ $\delta$  7.34 (m, 2H), 7.38~ $\delta$  7.44 (m, 2H),  $\delta$  7.59 (dd, 2H),  $\delta$  7.67 (dd, 2H),  $\delta$  7.75 (d, 1H)。

## 【0222】

〔ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニル-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライドを触媒成分として用いたプロピレン単独重合体の製造〕

SUS製オートクレープにトルエン1L, メチルアルミノキサントルエン溶液 (東ソーアクゾ社製「MMAO3A」) ( $\text{Al/Zr}=10,000$ ), ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニル-インデニル) (2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液 3ml ( $0.30 \times 10^{-6}$ モル) を順に加え、 $30^\circ\text{C}$  に加熱した。ここに  $0.3\text{MPa}$  の圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール1Lで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いプロピレン単独重合体 27.7g を得た。重合活性は、 $97\text{kg-ポリマー/ミリモル (Zr) \cdot hr}$  であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが  $0.002\text{g/10分}$ 、 $\text{Mw}$  が  $1.6 \times 10^6\text{g/モル}$ 、 $\text{Mw/Mn}$  が 2.74、融点が  $161.4^\circ\text{C}$  であった。

## 【0223】

## 比較例1

〔ラセミ体のジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

特開平6-100579号公報に記載された方法により、ラセミ体のジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライドを合成した。

〔ラセミ体のジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロリドを触媒に用いたプロピレン単独重合体の製造〕

SUS製オートクレーブにトルエン1L、メチルアルミノキサントルエン溶液（東ソーアクゾ社製「MMAO3A」）（Al/Zr=10,000），rac-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライドトルエン溶液3ml（ $0.14 \times 10^{-6}$ モル）を順に加え、30℃に加熱した。ここに0.3MPaの圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール1Lで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いプロピレン単独重合体5.1gを得た。重合活性は、36kg-ポリマー/ミリモル（Zr）・hrであった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが0.004g/10分、Mwが $1.3 \times 10^6$ g/モル、Mw/Mnが2.64、融点が157.0℃であった。

【0224】

## 実施例2

〔ジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライドを触媒成分として用いたプロピレン単独重合体の製造〕

SUS製オートクレーブにメチルアルミノキサントルエン溶液（東ソーアクゾ社製「MMAO3A」）をAl換算で $4.7 \times 10^{-3}$ モル加えた後、液化プロピレン1Lを加えて50℃に昇温した。一方、実施例1で合成したジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライド（ $0.13 \times 10^{-6}$ モル）とメチルアルミノキサントルエン溶液（東ソーアクゾ社製「MMAO3A」）（Al換算で $3.1 \times 10^{-3}$ モル）を15分間反応させ、その後、この反応溶液をオートクレーブ内に圧入することにより重合反応を開始し50℃で20分間プロピレン単独重合を行った。重合反応の停止は、少量のメタノールを添加することによって行い、その後、強アリカリ溶液で脱灰操作を行い乾燥することにより21.7gのプロピレン単独重合体を得た。重合活性は、53

8 k g - ポリマー / ミリモル (Z r) ・ h r であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、融点が 1 5 9 . 3 ° C、M w が  $3.4 \times 10^6$  g / モル、M w / M n が 2 . 8、固有粘度  $[\eta]$  が、9 . 6 6 d l / g であった。

## 【 0 2 2 5 】

## 比較例 2

〔ラセミ体のジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル) ジルコニウムジクロリドを触媒に用いたプロピレン単独重合体の製造〕

S U S 製オートクレーブにメチルアルミノキサントルエン溶液 (東ソーアクゾ社製「MMA O 3 A」) を A l 換算で  $2.25 \times 10^{-3}$  モル加えた後、液化プロピレン 1 L を加えて 5 0 ° C に昇温した。一方、特開平 10 - 226712 号公報の実施例 1 記載の方法に基づいて合成したラセミ体のジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル) ジルコニウムジクロライド ( $0.25 \times 10^{-6}$  モル) とメチルアルミノキサントルエン溶液 (東ソーアクゾ社製「MMA O 3 A」) (A l 換算で  $1.5 \times 10^{-3}$  モル) を 1 5 分間反応させ、その後、この反応溶液をオートクレーブ内に圧入することにより重合反応を開始し 5 0 ° C で 2 0 分間プロピレン単独重合を行った。重合反応の停止は、少量のメタノールを添加することによって行い、その後、強アリカリ溶液で脱灰操作を行い乾燥することにより 2 2 . 7 g のプロピレン単独重合体を得た。重合活性は、2 7 2 k g - ポリマー / ミリモル (Z r) ・ h r であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、融点が 1 5 7 . 6 ° C、M w が  $3.10 \times 10^6$  g / モル、M w / M n が 2 . 6 であった。

## 【 0 2 2 6 】

## 実施例 3

〔ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル) (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - フェニル - インデニル) ジルコニウムジクロライドを触媒成分として用いたプロピレン / 1 - ブテン共重合体の製造〕

十分に窒素置換した 1.5 リットルの S U S 製オートクレーブに、ヘキサン 6 7 5 m l、1 - ブテンを 4 5 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 0 . 7 5 ミリモル加え、7 0 ° C に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を 0 . 7 M P a にし、

メチルアルミノキサン（東ソーアクゾ社製「PMAO」）を0.225ミリモル、実施例1にて合成されたジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-インデニル）（2-（2-（5-メチル）-フリル）-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロライドを $0.75 \times 10^{-6}$ モル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を0.7MPaに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。得られたポリマーは35gであり、重合活性は93kg-ポリマー/ミリモル（Zr）・hr、1-ブテン含量は26.5モル%、Mwが $2.4 \times 10^5$ g/モル、固有粘度 $[\eta]$ は1.8dl/g、融点は87℃であった。

【0227】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、分子量が高く、立体規則性が高いオレフィン重合体を高い重合活性で製造できる。

また、本発明によれば、エチレン含有量が高い場合であっても、十分に高い分子量のプロピレン/エチレン共重合体を得られる。

また、さらに本発明によれば、実用的な高い重合温度においても十分に高い分子量のプロピレン/1-ブテン共重合体を得られる。

本発明により得られるオレフィン重合体から製造される成形品は、剛性、耐熱性、表面硬度、耐スクラッチ性、衝撃吸収性、透明性、ヒートシール性、耐ブロッキング性などに優れている。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】メタロセン化合物を含む触媒を用いて、工業的に有利な高い重合温度において、高い重合活性で、高分子量のプロピレン重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】メタロセン化合物を、下記一般式(1)のように構成する。



(式中、Mは、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表す。KおよびLは、互いに独立して、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である。Kが有する水素原子の少なくとも1つは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基で置換されている。Yは、KとLを架橋する架橋基であり、qは、Yの数を表す整数であり、0、1もしくは2である。Xは、Mに結合する結合基である。)

【選択図】なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-225751
受付番号	50201146687
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000002071
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
【氏名又は名称】	チッソ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	596032100
【住所又は居所】	東京都中央区勝どき三丁目13番1号
【氏名又は名称】	チッソ石油化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
氏 名 チッソ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596032100]

1. 変更年月日 2002年 7月 1日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区勝どき三丁目13番1号  
氏 名 チッソ石油化学株式会社